

УДК 544.653.2

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОЛОВА НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

В.В. Коробочкин, М.А. Балмашнов, Н.В. Усольцева

Томский политехнический университет

E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Изучены особенности фазового состава продуктов электролиза на переменном токе металлического олова. Показано, что состав продуктов электролиза представлен оксидами и гидроксидами олова(II) и (IV) и зависит от концентрации хлорида натрия в растворе.

Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, оксиды олова, фазовый состав.

Key words:

Electrolysis, alternating current, tin oxides, phase composition.

При электролизе с использованием переменного тока промышленной частоты изменение потенциала электрода в ходе процесса предполагает протекание целого ряда окислительно-восстановительных электродных реакций [1, 2]. Согласно диаграммам Пурбе [1], при электролизе олова в областях рН, выбранных для проведения исследований, возможно образование продуктов гидратированного и негидратированного характера с различной степенью окисления. Это может быть обусловлено протеканием вторичных процессов кристаллизации гидроксидов на оксидной пленке, образующейся на электроде [3]. Состав оксидных пленок и фазовых форм зависит от природы двойного электрического слоя и ионного состава электролита [4].

Целью настоящей работы является изучение особенностей фазового состава продуктов электрохимического окисления олова с помощью переменного тока.

Продукты окисления олова получали методом электрохимического синтеза с использованием переменного тока промышленной частоты по методике, описанной в [5], в растворе хлорида натрия («ч.д.а.») с концентрацией 3...25 мас. % при плотности тока 3 А/см² и температуре электролита 100 °С. Синтезированные продукты отмывали от электролита на фильтре и высушивали при температуре 105...110 °С в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) сухих образцов проводили в соответствии с методикой, представленной в [6]. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью данных картотеки [7]. Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе SDT Q600 в диапазоне температур 20...900 °С при нагреве в атмосфере воздуха со скоростью 10 °С/мин.

РФА показал, что продукты, синтезированные в электролите различной концентрации, отличаются по составу. Образцы, полученные в растворах NaCl с концентрацией 3 мас. %, преимущественно содержат SnO₂ (рис. 1), в то время как при использовании растворов хлорида натрия с концентрацией

25 мас. % в состав продуктов синтеза входит смесь оксидов SnO и SnO₂ (рис. 2). Следует отметить, что на дифрактограммах образцов, полученных в растворах NaCl с концентрацией 3 мас. %, идентифицированы пики, соответствующие переходным фазам Sn₂O₃ и Sn₃O₄, а сами дифрактограммы имеют характерный фон, который указывает на несовершенство кристаллической структуры [8].

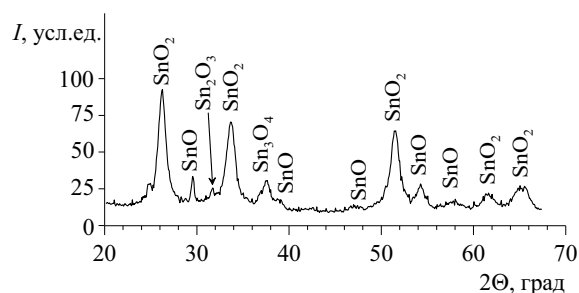


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. %

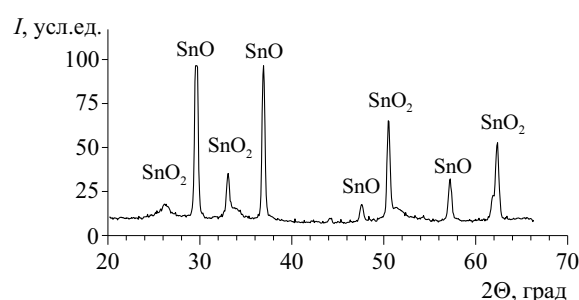


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного в растворе хлорида натрия с концентрацией 25 мас. %

Для образцов, синтезированных в растворах хлорида натрия промежуточных концентраций, получены дифрактограммы с рефлексами фаз SnO и SnO₂ различной интенсивности.

Результаты РФА подтверждаются данными дифференциально-термического анализа. На рис. 3 приведены преобразованная кривая ТГ, отражающая изменение массы образца в процессе анализа, и кривая ДСК, полученные для продукта,

синтезированного в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. %.

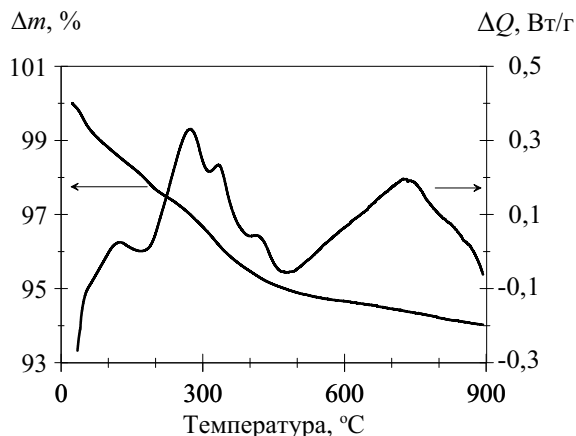


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа образца, полученного в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % (Δm – относительное изменение массы, ΔQ – тепловой поток)

Однонаправленный характер кривой ТГ, по-видимому, свидетельствует об отсутствии в составе продукта гидроксида олова(II), поскольку ход кривых ДСК и ТГ не согласуется с возможностью образования SnO_2 путем окисления SnO , являющегося результатом дегидратации $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Потеря массы продуктом отражает наличие в нем гидроксида олова(IV) в количестве 12...14 мас. %.

Вместе с тем на кривой ДСК (рис. 3) фиксируются четыре минимума в интервалах температур 180...200, 300...310, 380...400 и 460...470 °C, что свидетельствует о поэтапном удалении кристаллизационной воды. Такие процессы протекают при дегидратации оловянных кислот, имеющих неопределенный состав и общую формулу $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1,6...1,8$. Все эндоэффекты прописываются на фоне широкого экзотермического пика (120...480 °C). Мы считаем, что это связано с кристаллизацией аморфной фазы гидроксида олова(IV) и частичной кристаллизацией образовавшегося SnO_2 .

Характерным является наличие широкого экзотермического эффекта в области 480...900 °C. При этом ход кривых ТГ не изменяется, что указывает на отсутствие процессов окисления в системе. Скорее всего, эффект связан с перестройкой структуры SnO_2 . Широкий температурный интервал изменения массы объясняется трудностью удаления воды, которая остается в решетке в результате закрытия пор при протекании рекристаллизационных процессов. Подобные результаты были получены при кристаллизации аморфного SnO_2 во время отжига на воздухе при 450 °C пленок, нанесенных на подложку [9].

Образец, полученный в растворе NaCl с концентрацией 25 мас. %, имеет сложный вид кривой ТГ (рис. 4). До температуры 420 °C протекают процессы дегидратации и кривая показывает уменьшение массы образца. После указанной температуры

наблюдается прирост массы, вплоть до 720 °C. Это свидетельствует о протекании процессов окисления SnO при нагреве на воздухе. Прирост массы составляет 4,5 %.

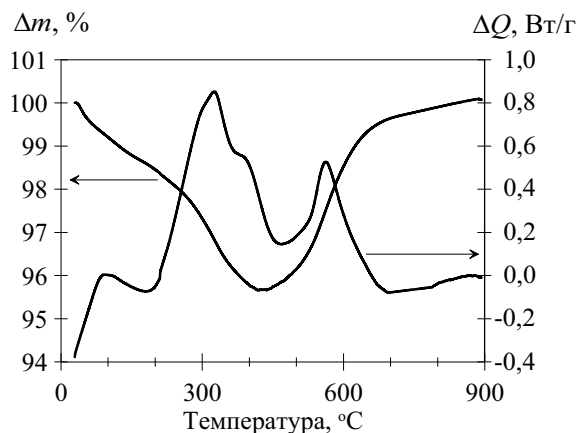


Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа образца, полученного в растворе хлорида натрия с концентрацией 25 мас. % (Δm – относительное изменение массы, ΔQ – тепловой поток)

На кривой ДСК прописываются незначительные эндоэффекты в тех же интервалах температур, как в предыдущем случае, связанные с процессами дегидратации. Все указанные пики накладываются на значительный экзотермический эффект, возникающий вследствие кристаллизации аморфных фаз, образование которых возможно в условиях электролиза оксидов металлов с использованием переменного тока, но они не обнаруживаются РФА [10, 11]. В пользу образования аморфного SnO , наряду со SnO_2 , свидетельствуют более высокие (в ~2 раза) значения тепловых эффектов кристаллизации продуктов, полученных в растворах NaCl с концентрацией 25 мас. %. Сильные и широкие экзоэффекты в интервале 380...720 °C указывают на процесс окисления SnO до SnO_2 .

Продукты электрохимического окисления олова на переменном токе в растворе хлорида натрия с концентрацией 5 мас. % имеют практически тот же состав, что и образцы, полученные в NaCl с концентрацией 3 мас. %. Вместе с тем при синтезе в растворе NaCl с концентрацией 15 мас. % и более образуется преимущественно $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Дегидратация этого соединения приводит к образованию аморфного SnO , окисляющегося при температуре более низкой, чем кристаллический. Поскольку эффекты, связанные с кристаллизацией аморфной фазы, существенно слабее, чем эффекты от процесса окисления, и находятся в той же температурной области, ДСК их отражает слабо.

Заключение

Продукты электрохимического окисления металлического олова на переменном токе представляют собой смесь оксидов и гидроксидов олова кристаллического и аморфного характера. Образцы, синтезированные в растворах хлорида натрия с

концентрацией 3 мас. %, преимущественно содержат SnO_2 . В незначительных количествах присутствуют оксидные фазы переменного состава.

В продуктах электрохимического синтеза при использовании растворов хлорида натрия с концентрацией 25 мас. % превалирует содержание SnO .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. — London: Pergamon Press, 1966. — Pt. 2. — 386 p.
2. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. — Л.: Наука, 1974. — 71 с.
3. Францевич И.Н. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита. — Киев: Наукова думка, 1985. — 280 с.
4. Киш Л. Моделирование влияния среды на анодное окисление металлов // Электрохимия. — 2000. — Т. 36. — № 10. — С. 1191–1196.
5. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2005. — Т. 71. — № 6. — С. 20–23.
6. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 317. — № 3. — С. xx-xx.
7. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction date. Philadelphia, ASTM, 1967.
8. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Исследование состава и параметров пористой структуры продукта окисления металлического олова, полученного электролизом с помощью переменного тока // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 4. — С. 101–104.
9. Долотов Н.И., Зильберман А.Б., Ильин Ю.А., Махин А.В., Мошников В.А., Яськов Д.А. Фазовый анализ тонких пленок олова при окислении на воздухе // Неорганические материалы. — 1994. — Т. 30. — № 1. — С. 83–86.
10. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы. — 2002. — Т. 38. — № 9. — С. 1087–1090.
11. Ханова Е.А., Коробочкин В.В. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 3. — С. 89–94.

Поступила 30.08.2010 г.

УДК 541.18

ТЕМПЕРАТУРА НАЧАЛА ОКИСЛЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, ПОРОШКА ХРОМА И ИХ СМЕСЕЙ

А.П. Ильин, Л.О. Толбанова

Томский политехнический университет
E-mail: tolbanowa@tpu.ru

Экспериментально установлено, что после смешения нано- и грубодисперсных порошков с нанопорошками температура начала окисления смесей не определяется температурой начала окисления термически менее устойчивого компонента, а принимает новое значение, отличающееся от температуры начала окисления исходных компонентов. Такая закономерность объясняется взаимным влиянием двойных электрических слоев, сформированных за счет окислительно-восстановительных процессов в поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц.

Ключевые слова:

Нанопорошок, окисление в воздухе, тепловой взрыв, алюминий, хром, молибден, вольфрам, реакционная способность, псевдоемкость, двойной электрический слой, параметры химической активности.

Key words:

Nanopowder, oxidation in air, thermal explosion, aluminium, chromium, molybdenum, tungsten, reactivity, pseudocapacity, double electric layer, chemical activity parameters.

Ранее предполагалось, что устойчивость порошков металлов к спеканию и окислению снижается при повышении их дисперсности [1]. Действительно, такая закономерность наблюдается, например, для порошков алюминия при переходе от грубодисперсного (АСД-1, 100 мкм) к микронному (АСД-6, 1...3 мкм). Для нанопорошков (НП) алюминия в диапазоне диаметра частиц от 50 до 200 нм температура начала окисления не зависит от дисперсности, что объясняется особенностью структу-

ры оксидно-гидроксидной оболочки [2]. При этом толщина оксидно-гидроксидной оболочки на наночастицах в несколько раз меньше, чем на микронных порошках и составляет от 2 до 10 нм [2, 3]. Несмотря на уменьшение ее толщины она препятствует протеканию окисления за счет электрического потенциала, который постоянен. Процесс начала окисления НП при нагревании носит пороговый характер и протекает в режиме теплового взрыва [2]. К настоящему времени механизм нача-